

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.06.005

高纯4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐的制备及聚合应用

许小琴¹, 李欣欣¹, 刘峰², 滕鹏², 潘志军²

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237;

2. 浙江鼎龙科技股份有限公司, 杭州 311215)

摘要: 聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维具有高强、高模、耐高温等优异性能,而低成本、高纯度单体4,6-二氨基间苯二酚(DAR)的合成及稳定规模化制备是推动高性能PBO纤维发展的关键技术。本文以间苯二酚为原料,通过磺化反应、硝化反应和水解反应等综合“一锅法”制备出高纯度的2,4-二硝基间苯二酚(DNR),经催化剂5%Pt/C加氢还原和盐酸稳定成盐后制得高纯4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐(DAR·2HCl)并进行聚合纺丝。系统研究了原料配比、温度、时间等各反应工艺条件对DNR和DAR制备的影响,优化条件下制备的DNR纯度达99.5%,DAR纯度高达99.8%,单体制备工序稳定、高效、成本可控。进一步以多聚磷酸为反应溶剂,将DAR单体和对苯二甲酸(PTA)通过缩聚反应和干喷湿纺技术得到高强高模PBO纤维。结果表明,利用自制的DAR单体制备的PBO纤维拉伸强度达到37 cN/dtex,拉伸弹性模量达1 150 cN/dtex。

关键词: 4,6-二氨基间苯二酚;对苯撑苯并二噁唑;间苯二酚;磺化反应;超级纤维

中图分类号: TQ342 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)06-0036-07

Preparation of high-purity 4,6-diaminobiphenol hydrochloride salt and its polymerization application

XU Xiaoqin¹, LI Xinxin¹, LIU Feng², TENG Peng², PAN Zhijun²

[1. Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology (Ministry of Education), School of Materials & Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Zhejiang Dragon Technology Co., Ltd., Hangzhou 311215, China]

Abstract: Poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) fiber exhibits excellent properties such as high strength, high modulus, and high-temperature resistance. The synthesis and stable large-scale preparation of low-cost and high-purity monomer, 4,6-diaminobiphenol (DAR), are the key technologies that restrict its development for high-performance PBO fibers. Driven by national strategic demands, resorcinol was employed as the starting material to prepare high-purity 2,4-dinitroresorcinol (DNR) through a comprehensive one-pot process involving sulfonation, nitration, and hydrolysis reactions. Subsequently, high-purity 4,6-diaminoresorcinol dihydrochloride (DAR·2HCl) was obtained via catalytic hydrogenation reduction using 5%Pt/C as the catalyst, followed by stabilization through hydrochloride salt formation, which was then used for polymerization and fiber spinning. The effects of reaction parameters, including raw material ratio, temperature, and reaction time, on the preparation of DNR and DAR were systematically investigated. Under the optimized conditions, the purity of DNR reaches 99.5%, while that of DAR reaches 99.8%, demonstrating a stable, efficient, and cost-controllable monomer preparation process. Furthermore, using polyphosphoric acid as the reaction solvent, DAR and terephthalic acid (PTA) were subjected to polycondensation to synthesize PBO polymer, which was subsequently spun into fibers via dry-jet wet-spinning technology. The results show that the PBO fibers prepared from the self-synthesized DAR monomer exhibit a tensile strength of 37 cN/dtex and a tensile modulus of 1 150 cN/dtex.

Keywords: 4,6-diaminoresorcinol; poly(p-phenylene benzobisoxazole); resorcinol; sulfonation reaction; super fiber

基金项目: 新材料重大专项(2024ZD0602500), 中央高校基本科研业务费专项资金项目(No. JKD01261701)

通信作者: 李欣欣, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高性能纤维及其复合材料、功能高分子材料

收稿日期: 2026-03-03

引用格式: 许小琴, 李欣欣, 刘峰, 等. 高纯4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐的制备及聚合应用[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(6): 36-42.

XU Xiaoqin, LI Xinxin, LIU Feng, et al. Preparation of high-purity 4,6-diaminobiphenol hydrochloride salt and its polymerization application [J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(6): 36-42.

聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)是一种由全芳环和噁唑芳杂环构成的刚性棒状液晶高分子材料,经干喷湿纺技术可以制备高性能PBO纤维。PBO纤维具有高强度、高模量、阻燃、耐高温、环境稳定性好等诸多优良特性,被认为是现有综合性能最优的有机高分子纤维材料之一,有着“超级纤维”的美誉。PBO纤维首先由美国陶氏化学解决了高纯单体合成、高分子量PBO聚合等问题,日本东洋纺攻克PBO的纺丝技术,全球首次获得了高性能的PBO纤维^[1],商品名Zylon,纤维拉伸强度达5.8 GPa,拉伸弹性模量达180 GPa。据报道,东洋纺的PBO纤维产能目前约为2000 t/a。我国最早由华东理工大学韩哲文教授等人开始研究PBO纤维的研究^[2-3],后东华大学^[4]、北京大学、中科院、中蓝晨光化工有限公司^[5]、哈尔滨工业大学等也相继进行了PBO纤维的制备研究工作,航天四院、53所等对PBO纤维复合材料及其应用等进行了很有成效的工作^[6-8]。

PBO纤维在火箭运载器^[9]、装甲防护、雷达天线罩、单兵装备、新一代电子消费品等领域都有着广泛的应用背景。近年来,PBO在气凝胶^[10]、介电材料^[11-14]、传感器^[15-16]等领域的应用也成为高性能材料的研究热点。基于对高性能纤维的应用需求,在国家的大力支持下,PBO纤维的国产化研究近20年来进步显著,已有多家企业报道能进行PBO纤维的试制生产,一定程度上满足相关武器装备和产业对国产PBO纤维的需求。但国产PBO纤维仍然存在性能不稳定、批量少、成本高等问题,必须进行系统化的工程研究。

4,6-二氨基间苯二酚(DAR)既是制备PBO纤维的关键单体原材料,也是实现PBO纤维工程化制备的关键之一。因此,高纯度、稳定、低成本的DAR单体制备对实现国产PBO纤维的高性能化、规模化应用、成本降低等都具有重要的意义。自20世纪80年代开始,DAR的合成一直备受关注,目前已有十几种合成DAR的方法和工艺报道。从原材料的角度分,DAR合成方法包括间苯二酚磺化法^[17]、苯胺法^[18]、联三氯苯法、间二氯苯法等^[19-20]。其中,间苯二酚磺化法因其原料易得、工艺简单等优点,是相对最具工程意义的方法之一,但传统方法间苯二酚通过磺化、硝化和水解反应制备4,6-二硝基间苯二酚(DNR)的过程都是通过分步反应,即每个分步反应结束后都要进行多次分离、纯化、干燥等步骤,然

后进行下一个反应,过程冗长,也严重影响了单体DAR和PBO的制备成本。本研究探索将间苯二酚磺化、硝化和水解反应通过“一锅法”制备高纯度DNR,大大提高效率,减少成本。DNR通过Pt/C催化加氢制备聚合级的DAR,和对苯二甲酸(PTA)单体进行缩聚反应得到PBO聚合物,通过干喷湿纺成型得到高强度的PBO纤维。研究成果为国产高性能PBO纤维的工程化制备提供可靠保障^[21]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

间苯二酚:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;

发烟硫酸:分析纯,质量分数20%,国药集团化学试剂有限公司;

浓硝酸:分析纯,质量分数68%,国药集团化学试剂有限公司;

5%Pt/C: Pt负载量为质量分数5%,实验室自制;

PTA:聚合级,中国石化有限公司;

多聚磷酸:工业级,五氧化二磷(P_2O_5)质量分数83%,云南天耀化工有限公司;

其他所用试剂均为市售的分析纯或化学纯。

1.2 主要设备和仪器

5 L玻璃反应釜:DS/S212-5 L,郑州东晟仪器设备有限公司;

5 L高压反应釜:自制,设计压力15 MPa、设计温度350 °C;

高效液相色谱(HPLC)仪:LC-20ADXR,日本岛津制作所;

万能拉力机:Zwick-020,上海兹韦克机械设备有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 DAR盐酸盐(DAR·2HCl)的合成

间苯二酚经磺化、硝化、水解后得到高纯度DNR,然后再加氢还原得到DAR,并进一步和盐酸反应生成可以稳定存放的DAR·2HCl。图1为间苯二酚磺化法制备DAR·2HCl反应路线。具体步骤如下。

(1) DNR的一锅法合成。

本研究通过磺化、硝化和水解“一锅法”制备高纯度的DNR。

磺化反应:在5 L夹套式玻璃反应釜中加入发

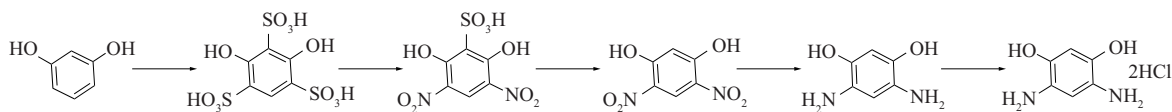


图1 间苯二酚磺化法制备DAR·2HCl反应路线

Fig. 1 Synthetic equation for DAR·2HCl preparation via resorcinol sulfonation

烟硫酸2 412.0 g,分批次加入间苯二酚208.0 g,控制反应温度,保温反应,取样中控分析,反应合格后,直接进行下一步硝化反应。

硝化反应:按需调整体系温度,向反应釜中连续滴加浓硝酸384.0 g,加料过程控制体系温度保温反应,取样中控分析,控制单硝基中间体的质量分数 $<1.5\%$,反应合格后,直接进行下一步水解反应。

水解反应:在上述硝化反应液中缓慢加入1 364.0 g水,后升温至95~100℃,保温反应,取样中控分析。合格后将反应体系降温至10~15℃进行析晶,然后过滤-洗涤-重结晶1~2次,DNR的HPLC分析纯度大于99.5%为合格。

(2) DNR 氢化还原制备DAR

在5 L高压催化反应釜中加入干燥后的DNR 400.0 g,溶剂乙醇2 400.0 g,5%Pt/C催化剂10.0 g,高纯氮气置换三次后通入氢气进行加氢还原,氢气压力0.6~0.8 MPa,反应温度55℃。当氢气不再消耗后表明加氢完成。通入氮气置换并冷却至室温,将反应溶液导入“压滤—脱色—结晶—干燥”的专属处理系统,加入活性炭脱色和浓盐酸成盐结晶。干燥后制得白色DAR·2HCl,HPLC分析纯度大于99.8%。

1.3.2 DAR聚合反应制备PBO

在500 L聚合釜中加入92.6 kg多聚磷酸和25.8 kg的 P_2O_5 ,开启搅拌,然后加入13.24 kg PTA,17.0 kg DAR·2 HCl。通高纯氮气置换,升温至80℃,在高速搅拌下脱气反应5 h,然后升温到130℃继续预聚反应8 h,得到黄色带有金属光泽的PBO预聚物,此时,PBO特性黏数8~10 dL/g。

将预聚物转移到储料罐,进行双螺杆反应挤出后聚合—连续纺丝一体化制备。PBO预聚物在两台串联的双螺杆反应挤出机中进行后聚合反应,停留时间约30 min,得到高分子量PBO浆液;浆液再通过增压泵进入纺丝计量泵经干喷湿纺工艺进行纺丝。纺丝条件为:喷丝板孔数330孔,4工位,纺丝速度300 m/min,经过空气段拉伸、质量分数20%的稀磷酸凝固、长程去离子水水洗和热风干燥,得到高强度的PBO纤维原丝。

1.4 主要测试和表征

HPLC分析:采用Hypersil C18柱,流动相为乙腈/水(体积比90:10),柱温25℃,流速0.7 mL/min。

纤维力学性能测试:依照GB/T 19975-2005采用万能拉力机进行测试。

PBO特性黏数测试:乌氏黏度计法(直径0.8~0.9 mm),无水甲基磺酸为溶剂。

2 结果与讨论

2.1 磺化反应的影响

图2为间苯二酚磺化反应方程。如图2所示,使用发烟硫酸作为磺化剂。磺化反应是亲电取代反应,由于间苯二酚的1、3位已经被羟基占据,酚羟基为致活的邻对位基,使亲电试剂进攻间苯二酚的2、4和6号位,然后脱去质子最终形成2,4,6-三磺酸基-间苯二酚,此过程副反应会形成一磺化体(中间体1)和二磺化体副产物(中间体2)。

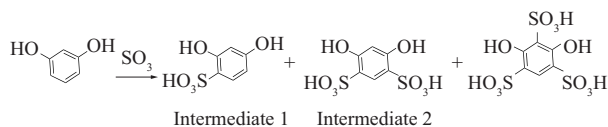


图2 间苯二酚磺化反应方程

Fig. 2 Equation of resorcinol sulfonation reaction

固定反应时间1 h, SO_3 当量3.4(相对间苯二酚的物质的量比),磺化反应温度的影响见表1,可以看出,温度升高有利于提高主产物三磺化间苯二酚的收率,相同条件下,当温度在20℃时,有较多的2-磺酸基间苯二酚(中间体1),当温度升高至40℃时,中间体1已经完全转化,中间体2(2,6-二磺酸基间二苯酚)剩余2.06%,当温度进一步升高至60℃乃至更高温度,中间体2始终有约2%的收率。因此,综合优选40℃作为磺化反应的温度。

表1 磺化反应温度对产物收率的影响

Tab. 1 Effect of sulfonation reaction temperature on product yield %

Temperature/℃	Intermediate 1	Intermediate 2	2,4,6-trisulfonyl resorcinol
20	15.22	2.07	82.71
40	—	2.06	97.94
60	—	2.01	97.99

表2为SO₃当量(反应时间1 h,温度40 °C)对磺化反应的影响。当SO₃的当量为3.0时,中间体1(2-磺酸基间苯二酚)剩余较多(6.87%),当SO₃的当量为3.2时,单磺酸基中间体1已经完全转化,中间体2(2,6-二磺酸基间二苯酚)剩余1.98%,当SO₃的当量进一步提高至3.4时,中间体2剩余1.93%,相较于3.2当量时略有降低。综合考虑成本及后处理,优选3.2当量作为磺化反应SO₃的当量。

表2 磺化反应磺化剂用量对产物收率的影响

Tab. 2 Effect of sulfonating agent dosage on sulfonation product yield

SO ₃ (equivalent)	Intermediate 1	Intermediate 2	2,4,6-trisulfonyl resorcinol
3.0	6.87	2.17	90.96
3.2	—	1.98	98.02
3.4	—	1.93	98.07

Note: SO₃ equivalent refers to the molar ratio of SO₃ relative to the raw material resorcinol.

如表3所示,固定温度40 °C,SO₃当量3.2,反应过程中分别反应1.0、2.0、3.0 h取样中控分析,表3

表3 磺化反应时间对产物收率的影响

Tab. 3 Effect of sulfonation reaction time on product yield

Reaction time/h	Intermediate 1	Intermediate 2	2,4,6-trisulfonyl resorcinol
1.0	—	2.01	97.99
2.0	—	1.88	98.12
3.0	—	1.86	98.14

表4 硝酸量对硝化反应产物收率的影响

Tab. 4 Effect of nitric acid amount on nitration product yield

HNO ₃ (equivalent)	Sulfonated substance	Intermediate	2-sulfo-4,6-dinitro-resorcinol	2,4,6-trinitro-resorcinol
2.0	4.96	1.79	91.52	1.73
2.1	3.99	1.85	92.09	2.07
2.2	1.68	1.78	94.06	2.48
2.3	0.76	1.30	93.75	4.19

Note: HNO₃ equivalent refers to the molar ratio of nitric acid to the raw material resorcinol.

固定温度25 °C,时间1 h,研究硝酸浓度对硝化反应产物收率的影响,结果见表5。由表5可知,随着硝酸浓度的提升,硝化反应的速率会随之降低,当硝酸浓度为50%时,反应的转化率和选择性最

表5 硝酸浓度对硝化反应产物收率的影响

Tab. 5 Effect of nitric acid concentration on nitration product yield

HNO ₃ concentration/%	Sulfonated substance	Intermediate	2-sulfo-4,6-dinitro-resorcinol	2,4,6-trinitro-resorcinol
50	1.01	1.55	94.28	3.16
68	1.68	1.78	94.06	2.48
97	8.78	9.41	79.83	1.98

Notes: The nitric acid equivalent was maintained at 2.2 for all experiments.

实验数据表明随着反应时间的延长,中间体2转化为产物的比例变化不大,综合考虑,优选1.0 h作为磺化反应的时间。

2.2 硝化反应的影响

由上述研究可知磺化反应后体系中三磺化体(主)和二磺化体(副产物)共存,此时直接加入硝酸进行硝化,反应机理如图3所示。

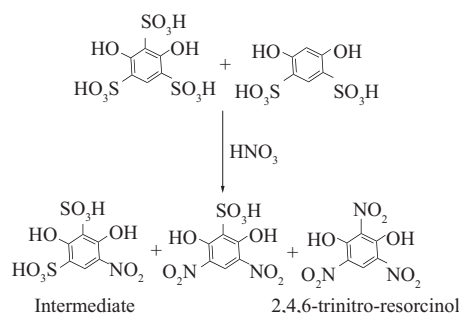


图3 硝化反应方程

Fig. 3 Equation of nitrification reaction

固定温度25 °C,反应时间1 h,研究硝酸当量对硝化反应产物收率的影响,结果见表4。表4表明,随着硝酸当量的提升,反应的转化率得到提升,但三硝基副产物却随之上升,当硝酸的当量为2.2时,反应液中原料和中间体剩余相对较少,主产物的质量分数达到94.06%,随着硝酸当量提升至2.3,反应液中三硝基副产物的质量分数上升至4.19%,综合考虑,优选2.2当量作为硝化反应的物料配比。

高,但三硝基副产物的含量相对较高。当采用发烟硝酸做硝化试剂时,随硝酸浓度提升,反应的转化率明显降低,但副产物的含量也降低,综合考虑,优选68%的工业硝酸作为硝化试剂,反应液中产品的

质量分数达到 94.06%。磺酸基水解后才能进行硝化反应,水的存在有利于促进磺酸基的水解,硝酸浓度过高会抑制磺酸基的水解,低浓度的硝酸会有利于促进硝化反应的进

2.3 水解反应

水解反应机理如图 4 所示。进一步研究水解反应温度对产物收率的影响,结果见表 6。由表 6 可知,升高反应温度有利于提高反应的速率,但温度升高物料升华的现象会明显加剧,综合考虑,优选 100 °C 作为水解的反应温度。此时反应产物中

表 6 水解反应温度对产物收率的影响

Tab. 6 Effect of hydrolysis reaction temperature on product yield

Temperature/°C	Nitration product	Mononitro-resorcinol	4,6-dinitro-resorcinol	2,4,6-trinitro-resorcinol	Remarks
90	0.87	0.88	93.50	3.57	—
100	0.66	0.66	94.23	3.23	—
110	0.54	0.57	94.84	3.67	Serious sublimation

2.4 DNR 加氢反应制 DAR

表 7 实验数据表明,催化加氢的转化率很高,能达到 100%。在其他条件相同的情况下,当使用乙醇做溶剂反应的选择性最高,DAR 的收率为 97.26%,高于甲苯和乙酸丁酯为溶剂时的收率,这可能是由溶剂的极性效应引起。因此优选乙醇作为反应的溶剂。

表 7 DNR 催化加氢反应溶剂对 DAR 收率的影响

Tab. 7 Effect of reaction solvent on DAR yield in the catalytic hydrogenation of DNR

Solvent	DNR	Intermediate	DAR
Toluene	0	6.03	92.76
Butyl acetate	0	4.31	93.62
Ethanol	0	2.26	97.26

表 8 表明,在其他条件相同的情况下,随着反应温度的升高,反应的选择性先升高后降低,当反应温度为 70 °C,反应的选择性最高,反应液中 DAR 的质量分数达到了 99.03%,随着反应温度的进一步提高,反应的选择性变差,DAR 的质量分数下降至 96.88%。因此,优选加氢反应温度为 70 °C。

如表 9 所示,不同催化剂对催化加氢反应的选择性有一定影响,催化剂的催化活性越高,反应的选择性相对较高,其中 5%Pd/C 的催化活性最高,对应加氢反应的选择性最高,反应后 DAR 的质量分数达到了 99.18%。雷尼镍作为催化剂,反应的选择性相对较差,但 Pd/C 作为催化剂在盐酸的酸性条件下易形成四氯合钯酸损失金属钯,造成催化剂成本大

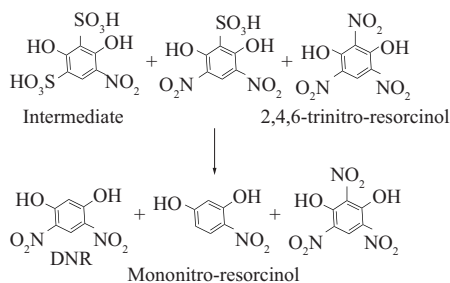


图 4 水解反应方程

Fig. 4 Equation of hydrolysis reaction

DNR 的质量分数超过 94.2%。经过重结晶后可以得到纯度超过 99.5% 的 DNR 用于催化加氢反应。

表 8 DNR 催化加氢反应温度对 DAR 收率的影响

Tab. 8 Effect of reaction temperature on DAR yield in the catalytic hydrogenation of DNR

Temperature/°C	DNR	Intermediate	DAR
50	0	2.76	97.04
60	0	1.57	98.17
70	0	0.66	99.03
80	0	0.46	96.88

表 9 DNR 催化加氢反应催化剂种类对 DAR 收率的影响

Tab. 9 Effect of catalyst type on DAR yield in the catalytic hydrogenation of DNR

Catalyst	DNR	Intermediate	DAR
5%Pt/C	0	0.66	99.03
5%Pd/C	0	0.38	99.18
Raney nickel	0	0.46	97.43

幅升高。综合考虑,优选 5%Pt/C 作为加氢还原的催化剂。将催化加氢后的 DAR 经过一次重结晶精制后,纯度可以进一步提升到 99.8% 以上。

2.5 PBO 纤维的制备

PBO 的聚合是缩聚反应,按缩聚反应机理,需要严格控制反应单体 DAR 和 PTA 等物质的量,才可能获得高分子量的聚合物,图 5 为 PBO 聚合反应方程。

显然,高纯度的单体是保障配料比精准的先决

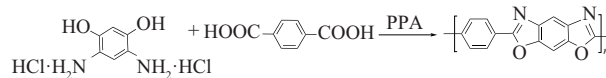


图 5 PBO 聚合反应方程

Fig. 5 Equation of PBO polymerization reaction

条件。对高纯度的PTA来说,已经是非常成熟的工业品。本研究中通过工艺优化,解决了高纯度、低成本DAR单体的稳定制备问题。经工艺优化,已经能稳定在百吨级生产线上进行批量制备高纯度的DAR单体。根据1.4所示的聚合和纺丝工艺,在优化的聚合工艺和纺丝控制下,通过聚合釜预聚-双螺杆反应挤出机后聚合-聚合纺丝一体化工艺,成功制备得到高强度的PBO纤维,制备过程实现全流程国产可控。纤维性能的相关关键数据见表10,可以看到,所制备的纤维拉伸强度达到37 cN/dtex (5.8 GPa),拉伸弹性模量为1 150 cN/dtex (180 GPa),已经达到东洋纺PBO纤维Zylon®-AS的水平。高强PBO纤维的国产化制备为后续的工程应用提供了有力保障。

表10 国产PBO纤维与Zylon®-AS纤维性能比较

Tab. 10 Comparison of domestic PBO fiber and Zylon®-AS fiber

Items	Domestic PBO	Zylon®-AS
Intrinsic viscosity/(dL·g ⁻¹)	30~32	28.4
Tensile strength/(cN·dtex ⁻¹)	37.0±0.5	37.2
Tensile modulus/(cN·dtex ⁻¹)	1 150±10	1 152
Elongation at break/%	3.5	3.5

3 结论

(1) 间苯二酚通过磺化生成2,4,6-三磺酸基间苯二酚的优化反应条件为:反应温度40℃,SO₃当量3.2。

(2) 硝化反应的优化条件为硝化温度25℃,硝酸当量2.2,从成本和易操作性,选用浓度68%的工业硝酸作为硝化试剂。在100℃水解反应温度下,并通过重结晶精制,可以得到纯度超过99.5%的DNR。

(3) 以5%Pt/C作为加氢还原的催化剂,乙醇为溶剂,反应温度为70℃,可以制备纯度超过99.8%的聚合级DAR单体。在百吨级生产线上单体批次稳定性可控。高纯单体用于PBO纤维聚合和纺丝,制备的PBO纤维拉伸强度达到37 cN/dtex,拉伸弹性模量达到1 150 cN/dtex。

参考文献

- [1] 白金旺,张殿波,钟蔚华,等.耐紫外老化PBO纤维改性技术研究进展[J].化工新型材料,2024,52(3):22-27.
BAI Jinwang, ZHANG Dianbo, ZHONG Weihua, et al. Advances in UV-resistant PBO fiber modification technologies[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(3):22-27.
- [2] 吴平平,张焱,韩哲文.液晶高分子聚苯撑苯并二噁唑的合成、结构与性能[J].功能高分子学报,1992,5(3):169-174.
WU Pingping, ZHANG Xi, HAN Zhewen. Synthesis, structure and

- properties of poly (P-phenyl benzobisoxazole)[J]. Journal of Functional Polymers, 1992, 5(3):169-174.
- [3] 承建军,张敏,刘子涛,等.热处理对PBO纤维分子链结构和性能的影响[J].固体火箭技术,2007,30(4):353-357.
CHENG Jianjun, ZHANG Min, LIU Zitao, et al. Effect of heat treatment on molecule chain structure and performance of poly(p-phenylene benzobisoxazole) fiber[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2007, 30(4):353-357.
- [4] 李雅敏,许青松,张殿波,等.聚苯并双噁唑纤维耐紫外改性研究进展[J].高分子通报,2025,38(10):1 479-1 489.
LI Yamin, XU Qingsong, ZHANG Dianbo, et al. Progress on the anti-ultraviolet modification of the poly(p-phenylene benzobisoxazole) fibers[J]. Polymer Bulletin, 2025, 38(10):1 479-1 489.
- [5] 范新年,黄治川,陈泽咨,等.不同储存条件下PBO纤维的性能稳定性[J].工程塑料应用,2025,53(12):166-175.
FAN Xinnian, HUANG Zhichuan, CHEN Yizi, et al. Performance stability of PBO fibers under different storage conditions[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(12):166-175.
- [6] 魏化震,钟蔚华,于广.高分子复合材料在装甲防护领域的研究与应用进展[J].材料工程,2020,48(8):25-32.
WEI Huazhen, ZHONG Weihua, YU Guang. Research and application progress of polymer composites in armor protection[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(8):25-32.
- [7] 杨露,校金友,文立华,等.PBO纤维增强环氧树脂复合材料层间I型断裂韧性的DIC技术测量[J].复合材料学报,2023,40(1):72-82.
YANG Lu, XIAO Jinyou, WEN Lihua, et al. Mode I interlaminar fracture toughness measurement of PBO fiber reinforced epoxy composites by DIC technology[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(1):72-82.
- [8] 肖寒,段卓平,李荣,等.典型纤维复合材料组合靶板抗破片性能研究[J].北京理工大学学报,2025,45(10):1 011-1 020.
XIAO Han, DUAN Zhuoping, LI Rong, et al. Study on fragment impact resistance of fiber-reinforced composite targets[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2025, 45(10):1 011-1 020.
- [9] HE J F, REN M, DONG L Z, et al. High-temperature-tolerant artificial muscles using poly(p-phenylene benzobisoxazole) composite yarns[J]. Advanced Fiber Materials, 2022, 4(5):1 256-1 266.
- [10] DAI Q X, WEI Y F, DING J, et al. High-performance poly(p-phenylene benzobisoxazole) aerogel fibers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(27):39 552-39 560.
- [11] YU Z H, WU S H, LI C C, et al. Mechanically robust fluorinated graphene/poly(p-phenylene benzobisoxazole) nanofiber films with low dielectric constant and enhanced thermal conductivity: Implications for thermal management applications[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(12):18 247-18 255.
- [12] LIU Z, FAN X L, HAN M Y, et al. Branched fluorine/adamantane interfacial compatibilizer for PBO fibers/cyanate ester wave-transparent laminated composites[J]. Chinese Journal of Chemis-

- try, 2023, 41(8):939–950.
- [13] JIA M S, TANG L, LIN Y H, et al. Interfacial engineering for improving thermal conductivities of BNNS/PNF nanocomposite paper with superior electrical insulation and mechanical properties [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2026, 254: 126–134.
- [14] TANG L, UNIVERSITY C N, HU Q Y, et al. *In situ* growth of ZIF-8 on poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) nanofibers for flame-retardant nanopaper with ultralow dielectric constant and enhanced mechanical strength[J]. Crystal Growth & Design, 2025, 25(21):9 300–9 311.
- [15] LUO Y, MIAO Y P, WANG H M, et al. Laser-induced Janus graphene/poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) fabrics with intrinsic flame retardancy as flexible sensors and breathable electrodes for fire-fighting field[J]. Nano Research, 2023, 16(5):7 600–7 608.
- [16] SHUN L H, WANG Y Y, ZHANG Y J, et al. Multifunctional poly (*p*-phenylene benzobisoxazole) nanofiber composite films for high-performance sensors, heaters, and electrodes[J]. Polymer Composites, 2026, 47(2):1 452–1 468.
- [17] 高强. 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐的合成[D]. 杭州:浙江工业大学, 2019.
- GAO Qiang. Synthesis of 4, 6-diaminoresorcinol dihydrochloride [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019.
- [18] 潘志军, 吴昊, 叶炯英, 等. 4,6-二苯基偶氮间苯二酚以及4,6-二氨基间苯二酚的制备方法: CN111848438B[P]. 2023-05-23.
- PAN Zhijun, WU Hao, YE Jiongying, et al. Preparation method of 4, 6-diphenylazoresorcinol and 4, 6-diaminoresorcinol: CN111848438B[P]. 2023-05-23.
- [19] 李兴, 李一明, 字慧敏, 等. 4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐合成研究进展[J]. 云南化工, 2024, 51(9):28–31.
- LI Xing, LI Yiming, ZI Huimin, et al. Advances in synthesis of 4, 6-diamino-resorcinol hydrochloride[J]. Yunnan Chemical Technology, 2024, 51(9):28–31.
- [20] 舒鹏, 饶兰, 蒋文伟, 等. 4,6-二氨基间苯二酚二磷酸盐的合成及其催化剂的研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(10):108–111.
- SHU Peng, RAO Lan, JIANG Wenwei, et al. Synthesis of 4, 6-diaminoresorcinol diphosphate salt and preparation of its catalyst [J]. New Chemical Materials, 2012, 40(10):108–111.
- [21] 夏菲, 丁剑峰, 李欣欣. 高模聚对苯撑苯并二噁唑复丝纤维拉伸性能测试方法[J]. 宇航材料工艺, 2020, 50(6):85–90.
- XIA Fei, DING Jianfeng, LI Xinxin. Test method of the tensile properties of HM-PBO multifilament fiber[J]. Aerospace Materials & Technology, 2020, 50(6):85–90.

(上接第35页)

- [13] SCHAUFELBERGER F, SEIGEL K, RAMSTRÖM O. Hydrogen-bond catalysis of imine exchange in dynamic covalent systems[J]. Chemistry -A European Journal, 2020, 26(67):15 581–15 588.
- [14] LIANG T X, CAI J N, LIU S M, et al. Chain extension and synergistic flame-retardant effect of aromatic Schiff base diepoxide on polyamide 6/aluminum diethylphosphinate composites[J]. Materials, 2019, 12(14). DOI:10.3390/ma12142217.
- [15] REN J Y, YANG H X, WU Y C, et al. Dynamic reversible adhesives based on crosslinking network via Schiff base and Michael addition[J]. RSC Advances, 2022, 12(24):15 241–15 250.
- [16] ZHU X L, HAN K, LI C, et al. Tough, photoluminescent, self-healing waterborne polyurethane elastomers resulting from synergistic action of multiple dynamic bonds[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(15):19 414–19 426.
- [17] 陶宇, 吕相坤, 肖雨婷, 等. 扩链剂类型对PET黏度及结晶性能的影响[J]. 塑料, 2024, 53(5):14–19.
- TAO Yu, LYU Xiangkun, XIAO Yuting, et al. Effect of chain extender type on PET chain expansion performance[J]. Plastics, 2024, 53(5):14–19.
- [18] PARK T H, JEON H C, CHOO J E, et al. Synergistic effect of dual additive system on molecular structure and foaming properties of recycled PET[J]. Journal of Polymer Science, 2025, 63(7): 1 727–1 738.
- [19] UMDAGAS L, OROZCO R, HEELEY K, et al. Towards sustainable polyethylene terephthalate (PET) recycling: Kinetic modeling, parametric analysis, and process optimisation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(6). DOI:10.1016/j.jece.2025.119272.
- [20] TANG D, ZHANG C L, WENG Y X. Effect of multi-functional epoxy chain extender on the weathering resistance performance of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) [J]. Polymer Testing, 2021, 99. DOI:10.1016/j.polymertesting.2021.107204.